

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-039540

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 08-195831

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1996

(72)Inventor : HARA TAKASHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a toner for developing an electrostatic charge image having a narrow particle size distribution by an easy operation without carrying out classification while using an arbitrary bonding resin containing a polymer which cannot be pulverized so far, and a toner obtained by the same method.

SOLUTION: A bonding resin and a colorant are added to an org. solvent having >100° C b.p. and they are mixed. The resultant liq. mixture is dispersed and suspended in an aq. medium in the presence of an inorg. dispersant coated with a polymer having carboxyl groups. Part of the org. solvent is removed from the resultant suspension by heating or under reduced pressure, a solvent soluble in both the org. solvent and water is added and the org. solvent is removed from formed particles to produce the objective toner for developing an electrostatic charge image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-39540

(43)公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-195831

(22)出願日 平成8年(1996) 7月25日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 原 敬

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来粉碎不可能であったポリマーを含む任意の結着樹脂に対して適用することができ、粒度分布の狭い静電荷像現像用トナーを、簡単な操作によって分級することなく形成する静電荷像現像用トナーの製造方法およびそれによって得られたトナーを提供する。

【解決手段】 静電荷像現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤とを沸点が100℃を越える有機溶媒に添加して混合する混合工程、得られた液状混合物をカルボキシル基を有する重合体で被覆された無機分散剤の存在下に水系媒体中に分散して懸濁させる分散懸濁工程、得られた分散懸濁液を加熱または減圧により有機溶媒の一部を除去した後、有機溶媒と水との両者に溶解する溶媒を添加して、粒子から有機溶媒を除去する溶媒除去工程よりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂と着色剤とを沸点が 100℃を越える有機溶媒に添加して混合する混合工程、得られた液状混合物をカルボキシル基を有する重合体で被覆された無機分散剤の存在下に水系媒体中に分散して懸濁させる分散懸濁工程、得られた分散懸濁液に有機溶媒と水との両者に溶解する溶媒を添加して、粒子から有機溶媒を除去する溶媒除去工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】 前記分散懸濁工程において得られた分散懸濁液を加熱または減圧により有機溶媒の一部を除去した後、有機溶媒と水との両者に溶解する溶媒を添加して粒子から有機溶媒を除去することを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の製造方法により得られた静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結着樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、静電荷像現像用トナーを含むポリマー微粒子を製造する方法としては、幾つか知られている。その中には、モノマーを出発原料として、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、シード重合法または分散重合法等の重合反応により、直接ポリマー微粒子を製造する方法がある。しかし、これらの重合反応による方法で製造されるポリマー微粒子は、残存モノマー及び界面活性剤の除去が難しいこと、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の不溶材料の内添が難しいこと、得られるポリマーの種類及び粒径範囲が限定されること、材料組成が変わるごとに粒子化処方の検討が必要であること等の欠点がある。

【0003】また、あらかじめ重合により作製したポリマーを微粒子化することにより、ポリマー微粒子を製造する方法がある。その中で、熔融混練粉碎法は、あらかじめ粗粉碎したポリマーを機械回転式又はジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、その後分級することによりポリマー微粒子を得る方法である。この方法は、静電荷像現像用トナーの製造方法として、現在最も多く使われている方法であって、得られるポリマー微粒子は、不定形であり、その粒径も均一ではなく、粒度分布をシャープにするには複数回の分級工程が必要となる等の欠点がある。また、樹脂としてポリオレフィンが粉碎が難しいため、採用ができないという欠点もある。

【0004】その他、溶解ポリマースプレー法は、予め溶媒に溶解したポリマー溶液を霧状に噴霧することにより微粒子化する方法であり、この方法により製造されるポリマー微粒子は粒径が均一にならない及び製造装置が

大きくなる等の欠点がある。また、溶解ポリマー析出法は、予め溶媒に溶解したポリマー溶液に貧溶媒を添加するか、または、予め溶媒に加熱溶解したポリマー溶液を冷却することにより、ポリマー微粒子を析出させる方法である。この方法では、形状の制御が難しいこと、およびポリマー種と溶媒種の選定が難しい等の欠点がある。熔融ポリマー懸濁法は、加熱熔融したポリマーをその融点以上に加熱した媒体中に分散、冷却することにより、ポリマー微粒子を得る方法であり、この方法においては媒体が水系であると殆どの場合に加圧を必要とするし、また、油系であると洗浄が難しくなること及び形状の制御が難しいこと等の欠点がある。

【0005】さらに、溶解ポリマー懸濁法（溶解懸濁法）は、特公昭 38-2095 号公報、特公昭 61-28688 号公報、特開昭 63-25664 号公報に開示されているように、あらかじめ溶媒に溶解したポリマー溶液（トナー組成物混合溶液）を水系媒体中に分散し、これを加熱または減圧等によって溶媒を除去することにより、微粒子化する方法であり、上述した従来の方法の中では工業化に最適な方法と考えられている。しかしながら、上記した溶解懸濁法では、得られるポリマー微粒子（静電荷像現像用トナー）について、その粒径を均一にするという点においては未だ不十分なものであり、均一な粒径のものを得るためには、粒子の製造過程において、分級工程を設けることが必要となり、製造工程数の増加やコストアップを引き起こしていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、従来、粒子の粉碎が困難とされていたポリマーを含む任意のポリマーを用いて、分級工程を用いずにポリマーおよび着色剤を含有する粒子径が均一な静電荷像現像用トナーを製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は溶解懸濁法による、ポリマー及び着色剤を含有する静電荷像現像用トナーの製造方法について鋭意検討した結果、沸点が 100℃を越える有機溶媒にポリマーおよび着色剤を添加し、得られた混合溶液をカルボキシル基を有する重合体で被覆された無機分散剤を含む水系媒体中に分散した後、水と有機溶媒の両方に溶解する他の溶媒を添加して有機溶媒を除去することにより、従来粉碎不可能であったポリマーを含む任意のポリマーに対して、均一な粒径を有する静電荷像現像用トナーが製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、結着樹脂と着色剤とを沸点が 100℃を越える有機溶媒に添加して混合する混合工程、得られた液状混合物をカルボキシル基を有する重合体で被覆され

た無機分散剤の存在下に水系媒体中に分散して懸濁させる分散懸濁工程、得られた分散懸濁液に有機溶媒と水との両者に溶解する溶媒を添加して、粒子から有機溶媒を除去する溶媒除去工程を有することを特徴とする。本発明において、前記分散懸濁工程において得られた分散懸濁液を加熱または減圧により有機溶媒の一部を除去した後、有機溶媒と水との両者に溶解する溶媒を添加して粒子から有機溶媒を除去するのが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明における静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。本発明では、最初の混合工程において、結着樹脂、着色剤、および所望によりトナー粒子に通常添加される離型剤および帯電制御剤等を適宜配合したものを、沸点が100℃を越える有機溶媒（以下、「溶媒A」という。）に混合することが必要である。その場合、結着樹脂に、予め着色剤、離型剤および帯電制御剤等を溶融混練させたものを溶媒A中に添加してもよいし、或いはまた、結着樹脂を沸点が100℃を越える溶媒Aに溶解させた後、着色剤、離型剤および帯電制御剤等をボールミル、サンドミル等のメディア入り分散機又は高圧乳化機等を使って分散混合してもよい。この混合工程では、結着樹脂が沸点100℃を越える溶媒Aに溶解した液状組成物が得られるのであれば、如何なる方法により混合してもよい。

【0010】本発明に用いられる結着樹脂としては、従来粉碎不可能であったポリマーを含む任意の結着樹脂が使用でき、そして溶媒Aに溶解する結着樹脂であれば如何なるものでも使用することができる。例えば、スチレン-アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、およびその他に静電荷像現像用トナーの結着樹脂として使用される公知の熱可塑性樹脂をあげることができる。

【0011】本発明に用いられる着色剤としては、カーボンブラック、磁性粉、シアン、マゼンタ、イエロー、その他静電荷像現像用トナー粒子の着色剤として公知のものをあげることができる。また、離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン類、その他静電荷像現像用トナー粒子の離型剤として公知のものをを用いることができる。また、帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、その他静電荷像現像用トナー粒子の帯電制御剤として公知のものをを用いることができる。

【0012】本発明において用いられる沸点が100℃を越える溶媒Aとしては、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が用いられる。これらの溶媒Aは、使用

するポリマーを溶解するものであることが必要である。これら溶媒Aは、トナー形成用の液状混合物の粘度が20℃ないし40℃で1~10000mPa・sとなるような量で用いられ、特に好ましくは1~2000mPa・sの範囲になるように使用される。

【0013】本発明の第2の分散懸濁工程は、上記混合工程で得られたトナー形成用の液状混合物を水系媒体中に分散して懸濁させる分散懸濁工程である。この分散懸濁工程では、強力な剪断力を付与できる装置を用いて、水系媒体中にトナー形成用の液状混合物を分散して懸濁させる。水系媒体としては水が用いられるが、水としては、一般にイオン交換水、蒸留水または純水が用いられる。本発明における水系媒体は、水中にカルボキシル基を有する重合体で被覆された無機分散剤を分散させたものを使用することが必要である。この被覆された無機分散剤は、ボールミルのようなメディア入り分散機、超音波分散機、高圧乳化機等を用いて水中に分散させればよい。

【0014】本発明に用いられる無機分散剤としては、親水性のものが好ましく、具体的には、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等をあげることができるが、特に、炭酸カルシウムが好ましい。本発明においては、これらの無機分散剤は、その粒子の表面がカルボキシル基を有する重合体で被覆されていることが必要であって、その被覆により、安定して懸濁粒子を製造することができる。カルボキシル基を有する重合体としては、数平均分子量で1000~20000程度程度のものが使用できる。使用されるカルボキシル基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものとしてあげられ、より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の単独重合体やこれらの共重合体およびそれらと他のビニルモノマーとの共重合体を使用することができる。また、これらのものは、そのカルボキシル基が、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の金属塩の形態になっていてもよい。

【0015】これらの無機分散剤は、平均粒子径が1~1000nmの範囲のものが用いられ、特に好ましくは5~100nmの範囲のものである。また、これらの無機分散剤はトナー100重量部に対し、1~500重量部の範囲で用いられ、特に好ましくは10~300重量部の範囲である。

【0016】上記第2の分散懸濁工程において使用される、強力な剪断力を付与できる装置としては、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ホモジナイザー（IKA社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミキサー（特殊機化工業社製）等のパッチ式乳化

機、エバラムイラー（荏原製作所社製）、TKパイプラインホモミキサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APVゴウリン（ゴウリン社製）等の高压乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、パイプロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機等をあげることができる。

【0017】本発明の第3の溶媒除去工程は、上記第2の分散懸濁工程で生成した分散懸濁液中の溶媒Aの一部を除去する工程である。この工程においては、まず分散懸濁液中の溶媒Aの一部を除去した後、他の溶媒を用いて溶媒Aを完全に除去する二段階の工程で実施するのが好ましい。

【0018】その第一段階の工程では、（1）分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を加熱するか、または（2）分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を減圧することにより、分散懸濁液の懸濁粒子中の溶媒Aを除去する。この場合、（3）分散懸濁工程で生成した分散懸濁液に水を添加するか、または（4）分散懸濁工程で生成した分散懸濁液に不活性気体を吹き込むことにより、分散懸濁液の懸濁粒子中の溶媒Aの一部を除去する操作を、上記

（1）または（2）の操作の前、同時または後に任意に組み合わせて行なってもよい。この工程における加熱温度は、91℃ないし100℃未満が好ましく、減圧は0℃～50℃で10mmHgないし200mmHgの範囲が好ましい。この場合における「溶媒Aの一部」とは、分散懸濁液中の全溶媒A量の1～99重量%を意味し、好ましくは10～90重量%の範囲である。

【0019】第二段階の工程では、上記第一段階の工程で生成した分散懸濁液中の溶媒Aを完全に除去する。すなわち、この第二段階の工程では、第一段階の工程で生*

〔混合工程〕

トランスポリイソプレン樹脂

（結晶化度36%、ガラス転移点-68℃、融点67℃、クラレ社製）

カーボンブラック（キャボット社製）

上記成分をバンバリーミキサー（神戸製鋼社製）により、混練して分散物とした。この分散物5部をトルエン（沸点110、625℃）95部中に投入し、これを90℃において3時間攪拌することにより、トランスポリ※

〔分散懸濁工程〕

アクリル酸-マレイン酸共重合体（数平均分子量10000）

で被覆された炭酸カルシウム（平均粒径80nm）

イオン交換水

上記成分を超音波分散機に導入し、これを攪拌して生成した溶液を、水系媒体とした。得られた水系媒体220

*成した分散懸濁液に、水と溶媒Aの両方に溶解する溶媒（以下、「溶媒B」という。）を添加して、該溶媒Aを除去する。本発明に用いられる水と溶媒Aの両方に対して溶解する溶媒Bとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、t-ブチルアルコール、アセトン等があげられる。この工程において添加する溶媒Bの量は、溶媒Aの仕込み量の1倍量～100倍量、好ましくは2倍量～20倍量である。

【0020】本発明においては、必要に応じて以下の工程を行う。まず、上記第3の溶媒除去工程で生成した微粒子懸濁液から水系媒体を除去、洗浄、脱水する工程である。この洗浄、脱水工程では、溶媒除去工程で生成した微粒子懸濁液を酸処理して無機分散剤を溶解させ、その後水で洗浄を行い、脱水する。ただし、酸処理の後に、アルカリ処理を追加してもよい。さらに、その次の工程として、乾燥、篩分および外添剤を添加する工程が実施される。これらの工程では、脱水工程で生成した微粒子ケーキの乾燥、篩分および外添を行うことにより、静電荷像現像用トナーを形成することができる。これらの工程においては、トナーが凝集、粉碎を起こさない方法である限り、乾燥、篩分及び外添剤の添加を如何なる方法で行なってもよい。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。以下の説明に於て「部」はすべて「重量部」を意味する。なお、トナー粒子の粒径およびその分布の測定には、コールターマルチサイザーII（コールター社製）を使用した。粒径は重量平均粒径であり、分布の広さの尺度はGSD（Geometrical Standard Deviation）、（重量50%径）／（重量84%径）であらわした。この値は、1に近いほど粒径が単分散となる。一般に単分散粒子と言われているものは、GSD値が1.1前後のものである。好ましくは、GSDが1.35以下の範囲である。

【0022】実施例1

95部

5部

※イソプレン樹脂を溶解したトナー形成用の液状混合物100部を得た。

【0023】

10部

100部

gをホモジナイザー（IKA社製）により10000rpmで攪拌している中に、上記トナー形成用の液状混合

物100gをゆっくりと投入し、投入後2分間攪拌した後、停止して分散懸濁液320gを得た。

【0024】〔溶媒除去第一工程〕分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を攪拌しつつ95℃に昇温した。6時間95℃に保ち、その後室温まで冷却した。

〔溶媒除去第二工程〕溶媒除去第一工程で得られた微粒子懸濁液にメタノール1000gを添加して5分間攪拌した。

【0025】〔洗浄、脱水工程〕溶媒除去第二工程で得られた微粒子懸濁液200gに、10規定塩酸80gを*10

〔混合工程〕

スチレン-*n*-ブチルアクリレート樹脂

90部

(共重合比77:23、 $M_n=14000$ 、 $M_w=26000$ 、
溶液重合により作製)

カーボンブラック (キャボット社製)

5部

ポリプロピレン (分子量約8000、三井石油化学社製)

5部

上記成分をバンバリーミキサー (神戸製鋼社製) により、混練して分散物とした。この分散物20部をメチルイソブチルケトン (沸点115.9℃) 80部中に投入し、これを20℃において2時間攪拌することにより、※20

* 加え、さらに吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返した。

〔乾燥、篩分工程〕脱水工程で得られた微粒子ケーキを真空乾燥機で乾燥し、45 μ mメッシュの篩で篩分して、静電荷像現像用トナーを得た。

〔測定〕篩分工程で得られたトナー粒子の粒径を測定した結果、平均粒径は9.5 μ mであり、GSDは1.31であった。

【0026】実施例2

〔分散懸濁工程〕

アクリル酸-マレイン酸共重合体 (数平均分子量10000)

で被覆された炭酸カルシウム (平均粒径80nm)

10部

イオン交換水

100部

上記成分を超音波分散機に導入し、これを攪拌して生成した溶液を、水系媒体とした。得られた水系媒体220gをホモジナイザー (IKA社製) により10000rpmで攪拌している中に、上記トナー形成用の液状混合物100gをゆっくりと投入し、投入後2分間攪拌した後、停止して分散懸濁液320gを得た。

【0028】〔溶媒除去第一工程〕分散懸濁工程で生成した分散懸濁液を攪拌しつつ常温で40mmHgに減圧し、6時間40mmHgに保った。

〔溶媒除去第二工程〕溶媒除去第一工程で得られた微粒子懸濁液に、メタノール1000gを添加して5分間攪拌した。

【0029】〔洗浄、脱水工程〕溶媒除去第二工程で得られた微粒子懸濁液に、10規定塩酸80gを加え、さらに吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返した。

〔乾燥、篩分工程〕脱水工程で得られた微粒子ケーキを真空乾燥機で乾燥し、45 μ mメッシュの篩で篩分して、静電荷像現像用トナーを得た。

〔測定〕篩分工程で得られたトナー粒子の粒径を測定した結果、平均粒径は10 μ mであり、GSDは1.30であった。

【0030】比較例1

実施例1において、溶媒除去第二工程を行わない以外は

同様の操作をした。

〔洗浄、脱水工程〕溶媒除去第一工程で得られた微粒子懸濁液に、溶媒が抜け切らないまま塩酸を加えたところ、トナー粒子は凝集を起こした。

【0031】比較例2

30 実施例2において、溶媒除去第二工程を行わない以外は同様の操作をした。

〔洗浄、脱水工程〕溶媒除去第一工程で得られた微粒子懸濁液に、溶媒が抜け切らないまま塩酸を加えたところ、トナー粒子は凝集を起こした。

【0032】比較例3

従来の熔融混練粉碎トナーであって、Vivace400 (富士ゼロックス社製) に使用されているトナーについて、その粒度分布を測定した。

40 〔測定〕トナー粒子の粒径を測定した結果、平均粒径は10.3 μ mであり、GSDは1.39であった。

【0033】

〔発明の効果〕本発明の方法は、上記の構成を有するから、従来粉碎不可能であったポリマーを含む任意の結着樹脂に対して適用することができ、従来の熔融混練粉碎法によるトナー粒子に比べて、粒度分布の狭い静電荷像現像用トナーを、簡単な操作によって分級することなく、容易に形成することが可能である。